

УДК 544.478-03

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ КСИЛОЗЫ ДО КСИЛИТА

Е.В. Антонов, А.Ю. Гребенюк, М.Е. Григорьев

Ксилит – это многоатомный спирт, хорошо растворимый в воде и имеющий сладковатый вкус. Он стабилен при хранении и повышенных температурах, не карамелизуется; а также, он более сладкий, чем сахароза. Поэтому ксилит используется в качестве подсластителя и входит в состав зубных паст (способен предотвращать образование кариеса).

Ксилит найден в небольших количествах во многих фруктах и овощах и образуется в организме человека в процессе нормального обмена веществ. Ксилит принимает участие в обмене веществ независимо от инсулина, поэтому может безопасно усваиваться диабетиками. Кроме того, доказано, что ксилит задерживает процесс пищеварения и, вероятно, подавляет аппетит, что может использоваться в диетах для снижения веса. Его применение широко распространено в пищевом, фармацевтическом и косметическом производстве, а также для получения синтетических смол. Мировой рынок ксилита составляет около 340 млн долларов [1].

Ксилит может быть получен при гидрировании ксилозы. Необходимые для этого условия: высокое давление водорода и температура. Высокое давление нужно для того, чтобы увеличить растворимость водорода в объеме реакционной жидкости. Температура проведения процесса влияет не только на растворимость водорода в жидкости, но и способствует более быстрому протеканию процесса гидрирования [2].

Авторы [3] для получения ксилита использовали стальной реактор автоклавного типа периодического действия. В качестве катализатора применяли активные металлы – Ru и Ni на различных подложках. При парциальном давлении водорода в 0,1 атм и температуре 140 °С с использованием никелевого катализатора выход ксилита не превышает 30 %. При использовании катализатора на основе рутения выход ксилита составил 98–99 %.

Также было показано, что смеси растворителей, таких как 2-пропанол-вода, 2-пентанол-вода и этанол-октан-вода, улучшают скорость гидрогенизации. Тем не менее их использование может вызвать некоторые практические трудности из-за низкой растворимости ксилозы в этих реакционных средах. Кроме того, перенос массы водорода из газа в жидкую фазу происходит быстрее при использовании водных смесей спирта, так как растворимость водорода в спиртах значительно выше, чем в воде.

Полученные в ходе процесса побочные продукты D-ксилоза, фурфурол и D-ксилоновая кислота обусловлены в первую очередь температурой. Так, чем выше температура, тем более заметно образование побочных продуктов. Подщелачивание способствует

образованию D-ксилоновой кислоты по реакции Канниццаро. При проведении процесса ниже 90 °С практически не образовывалось побочного продукта D-арабинитола. Как правило, образование фурфурола было небольшим. При более высоких температурах имело место значительное образование фурфурола. Схема реакции гидрирования ксилозы показана на рис. 1.

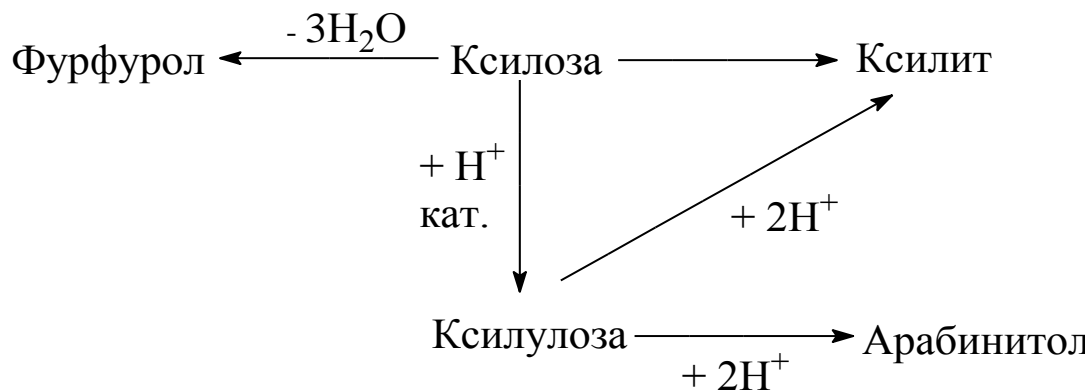


Рис. 1. Схема реакции гидрирования ксилозы

В ходе проведенного авторами данной статьи эксперимента по гидрированию ксилозы до ксилита на рутениевом катализаторе (Ru/MN 100) было рассмотрено влияние температуры на селективность процесса гидрирования. Эксперименты проводились при условиях: масса катализатора 0,4 г, начальная концентрация ксилозы 0,4 моль/л, парциальное давление водорода 40 атм, температуру варьировали от 403 до 433 К (130–160 °С). Так, с увеличением температуры происходит повышение конверсии субстрата, что характерно для большинства каталитических реакций (рис. 2).

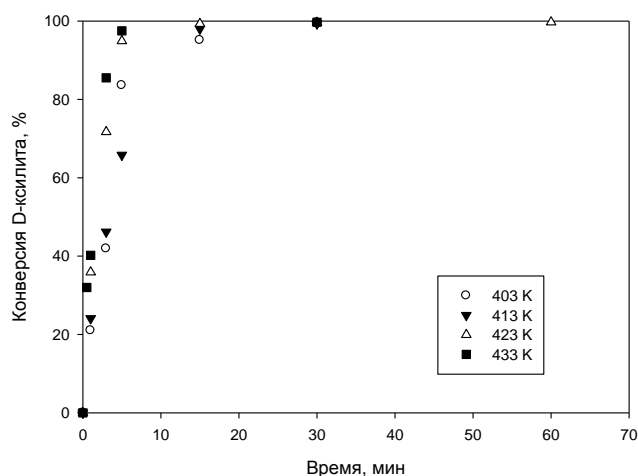


Рис. 2. Зависимость конверсии субстрата от температуры

Однако повышение температуры отрицательно сказывается на селективности процесса гидрирования. Увеличение температуры приводит к понижению селективности процесса при высоком значении конверсии ксилозы (от 70 %), как показано на приведенном ниже рис. 3. Данную зависимость можно объяснить тем, что с увеличением температуры происходит повышение скорости протекания побочных реакций, а также возможное разрушение субстрата или продукта или же перегидрирование ксилита.

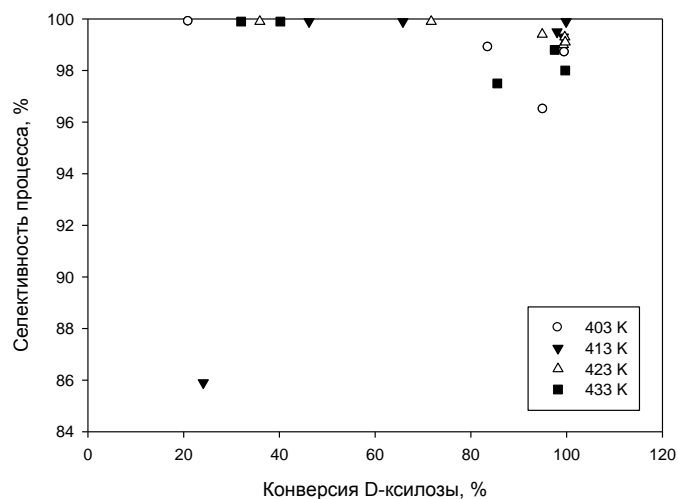


Рис. 3. Зависимость селективности процесса гидрирования от конверсии субстрата

Библиографический список

1. J. Zhang, A. Geng, C. Yao, Y. Lu, Q. Li Xylitol production from d-xylose and horticultural waste hemicellulosic hydrolysate by a new isolate of *Candida athensensis* SB18 // Bioresource Technology. 2012. № 105. P. 369–378.
2. Pham, T.N., Samikannu, A., Rautio, A-R., Juhasz, K.L. Catalytic Hydrogenation of d-Xylose Over Ru Decorated Carbon Foam Catalyst in a SpinChem® Rotating Bed Reactor // Topics in Catalysis. 2016. № 59. P. 1165–1177.
3. Mikkola, J., Vainio, H., Salmi, T., Sjoholm, R., Ollonqvist, T., Vayrynen, J. Deactivation kinetics of Mo-supported Raney Ni catalyst in the hydrogenation of xylose to xylitol // Applied Catalysis A: General. 2000. № 196. P. 143–155.